PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

WO 98/55669 (51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A2 C23C 18/00 (43) Internationales 10. Dezember 1998 (10.12.98) Veröffentlichungsdatum: (81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03303 LU, MC, NL, PT, SE). (22) Internationales Anmeldedatum: 3. Juni 1998 (03.06.98) Veröffentlicht (30) Prioritätsdaten: Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu 6. Juni 1997 (06.06.97) 197 23 734.7 veröffentlichen nach Erhalt des Berichts. NAUNDORF. Gerhand (71)(72) Anmelder und Erfinder: [DE/DE]; Auf der Balsterhöhe 91, D-32657 Lemgo (DE). WISSBROCK, Horst [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 7a, D-32657 Lemgo (DE). (74) Anwilte: BRAUN, Dieter; Hagemann, Braun & Held, Hildesheimer Strasse 133, D-30173 Hannover (DE) usw.

- (54) Title: CONDUCTOR TRACK STRUCTURES ARRANGED ON A NONCONDUCTIVE SUPPORT MATERIAL, ESPECIALLY FINE CONDUCTOR TRACK STRUCTURES, AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME
- (54) Bezeichnung: LEITERBAHNSTRUKTUREN AUF EINEM NICHTLEITENDEN TRÄGERMATERIAL, INSBESONDERE FEINE LEITERBAHNSTRUKTUREN, UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to conductor track structures arranged on a nonconductive support material, especially fine conductor track structures, consisting of a heavy-metal base and a metallization layer applied to said base, as well as to a method for producing said conductor track structures. The invention is characterized in that the heavy-metal base contains heavy metal nuclei which are formed by rupturing a nonconductive organic heavy-metal complex by means of UV radiation produced by an excimer laser. The heavy-metal complex is applied to the entire microporous surface of the support material and forms the surface of same in the area of the conductor track structures. The conductor track structures provided for by the invention are comparatively easier to produce than known conductor track structures. In addition the deposited metallic conductor tracks have very good adhesive properties.

(57) Zusammenfassung

Es werden Leiterbahnstrukturen auf einem nichtleitenden Trägermaterial, insbesondere feine Leiterbahnstrukturen, die aus einer schwermetallhaltigen Basis und einer auf diese aufgebrachten Metallisierungsschicht bestehen, und ein Verfahren zur Herstellung der Leiterbahnstrukturen beschrieben. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die schwermetallhaltige Basis Schwermetallkeime enthält, die durch Aufbrechen eines nichtleitenden organischen Schwermetallkomplexes mittels einer Excimeriaser-UV-Strahlung entstanden sind, wobei der Schwermetallkomplex vollflächig auf eine mikroporose Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht wurde und im Umfeld der Leiterbahnstrukturen dessen Oberfläche bildet. Die Leiterbahnstrukturen gemäß der Erfindung sind im Vergleich zu bekannten Leiterbahnstrukturen einfacher herzustellen. Außerdem wird eine hervorragende Haftfestigkeit der abgeschiedenen metallischen Leiterbahnen erzielt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	RS	Spanien	LS	Lesotho	S	Slowenien
AM	Armenien	PI	Finalend	LT	Litanea	SK	Słowaksi
AT	Osterwich	FR	Prankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑÜ	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swaalland
AZ	Aserbaidschen	GB.	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Techad
BA	Bossico-Herregowina	GE	Georgiea	MD	Republik Moldan	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana.	MG	Madagaskur	T.J	Tedschikisten
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burking Paso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Begin	IE	Irland	MN	Mongolai	UA	Ukraine
BR	Brazilien	П.	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	18	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	ľT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF.	Zentralafrikanische Republik	IP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volkarepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Ruminien		
CZ	Tachechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderstion		
DE	Doutschisad	ш	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dinemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
RR	Batland	LR	Liberia	8G	Singspur		

WO 98/55669 PCT/EP98/03303

Leiterbahnstrukturen auf einem nichtleitenden Trägermaterial, insbesondere feine Leiterbahnstrukturen, und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft Leiterbahnstrukturen auf einem nichtleitenden Trägermaterial, insbesondere feine Leiterbahnstrukturen, gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1, und ein Verfahren zur Herstellung der Leiterbahnstrukturen, gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 5.4.

Durch den Sonderdruck "LAD - Ein neuartiges lasergestütztes Beschichtungsverfahren für Feinstleitermetallisierungen" aus Heft Nummer 10, Band 81 (1990), der Fachzeitschrift "Galvanotechnik", ist es bekannt geworden, zur Herstellung von Feinstleiterstrukturen von deutlich unter 100 mm auf einem nichtleitenden Trägermaterial vollflächig Pd-Acetat aus einer Lösung als dünnen Film aufzubringen. Durch eine nachfolgende Laserbelichtung mittels eines Excimerlasers mit einer Wellenlänge von 248 nm sollen dann im Bereich der zu erzeugenden Leiterbahnstrukturen Metallatome als Keime für eine nachfolgende stromlose Metallisierung freigesetzt werden. Vor der Metallisierung ist es jedoch erforderlich, einen Spülprozeß zur Entfernung der unzersetzten Bereiche des auf das Trägermaterial aufgebrachten metallhaltigen Filmes durchzuführen. Der Qualität dieses Spülprozesses kommt dabei eine entscheidend Rolle für die Vermeidung von Wildwuchsproblemen bei der

nachfolgenden stromlosen Metallisierung zu. Im übrigen hat es sich gezeigt, daß mittels des beschriebenen Verfahrens kein ausreichende Haftfestigkeit der abgeschiedenen metallischen Leiterbahnen erzielbar ist.

PCT/EP98/03303

5 In der DE 42 10 400 C1 ist ein Verfahren zur direkten Abscheidung von Kupfer, aus einem auf ein Substrat aufgebrachten Film aus einem Gemisch von Schwermetallsatzen durch lokales Erhitzen mittels eines Lasers beschrieben. Dieses Verfahren liegt im Bereich der thermisch aktivierten Chemie mit dem Nachteil, daß die Feinheit der erzielbaren Leiterbahnstrukturen begrenzt ist. Zudem handelt es sich bei dem aufgebrachten Film um einen elektrisch leitenden Film, so daß vor der Metallisierung ein aufwendiger und problematischer Spülprozeß erforderlich ist. Der Einsatz eines nicht leitenden Schwermetallkomplexes und ein kaltes Aufbrechen des Schwermetallkomplexes mittels einer Excimerlaser-UV-Strahlung zur Abspaltung der Schwermetallkeime ist hier weder offenbart noch nahegelegt.

15

In der DE 41 24 686 A1 lst u. a. ein Verfahren beschrieben, bei dem eine strukturierte Abscheidung von Kupfer auf einem Substrat aus einer einen organischen Cu-Schwermetallkomplex enthaltenden Gasphase mittels der Einwirkung einer Laserstrahlungsenergie erfolgt. Der große Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Kupfers 20 strukturierte Abscheidung des in einer Vakuumkammer Inertgasatmosphäre erfolgt. Der hohe apparartive und arbeitstechnische Aufwand steht einem breiten Einsatz dieses Verfahrens im Bereich konventioneller Leiterplatten und Schaltungsträger entgegen.

Durch die US 45 74 095 ist ein Verfahren bekannt geworden, bei dem ein Substrat in einer Vakuumkammer dem Dampf einer Palladium-Komplexverbindung ausgesetzt wird und dann durch ein Fenster strukturierend mit einem 249nm-Eximerlaser bestrahlt wird. Auch dieses Verfahren ist, da die Palladium-Abscheidung aus einer dampfförmigen Phase in einer Vakuumkammer erfolgt, so aufwendig, daß ein Einsatz im Bereich konventioneller 30 Leiterplatten und Schaltungsträger nicht wirtschaftlich ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, einfach und sicher herzustellende feine Leiterbahnstrukturen elektrischer Schaltungen zur Verfügung zu stellen und ferner ein vereinfachtes und sicheres Verfahren zur Herstellung der Leiterbahnstrukturen zu schaffen, das ein Feinst-

strukturierung der Leiterbahnen bis hin zu Leiterbahnbreiten und -abständen von 10 µm sicher g währt istet.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 bzw. des Anspruchs 4 gelöst. Die weiteren Ausgestaltungen der Erfindung sind den jeweils zugehörigen Unteransprüchen zu entnehmen.

Die Leiterbahnstrukturen gemäß der Erfindung sind im Vergleich zu herkömmlichen Leiterbahnstrukturen einfacher herzustellen. Da die schwermetallhaltige Basis des 10 Trägermaterials Schwermetallkeime enthält, die durch Aufbrechen eines elektrisch nichtleitenden, auf eine mikroporöse Oberfläche des Trägermaterials aufgebrachten organischen Schwermetallkomplexes entstanden sind, ist es nicht erforderlich, um Wildwuchsprobleme zu vermeiden, die unbehandelten Bereiche der schwermetallhaltigen Basis vor der Metallisierung zu entfernen. Außerdem wird eine hervorragende Haftfestigkeit der abgeschiedenen metallischen Leiterbahnen erzielt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Leiterbahnstrukturen ist dadurch, daß als auf das Trägermaterial aufzubringende schwermetallhaltige Komponente ein nichtleitender organischer Schwermetallkomplex verwendet wird, erreicht worden, daß nach der Einwirkung der Excimerlaser-UV-Strahlung direkt anschließend die chemisch reduktive Metallisierung erfolgen kann. Im Bereich der zu erzeugenden Leiterbahnstrukturen erfolgt durch die Einwirkung der Excimerlaser-UV-Strahlung ein Aufbrechen des Schwermetallkomplexes, wodurch für die partielle reduktive Metallisierung hochreaktive Schwermetallkeime abgespalten werden. Ein durchaus problematischer Spülprozeß ist nicht erforderlich. Die Metallisierung erfolgt dennoch ohne jeden Wildwuchs unter Ausbildung sehr scharfer Konturen. Da die gebildeten Schwermetallkeime hochreaktiv sind, wird die erwünschte exakte Metallisierung in der erforderlichen Schichtdicke zusätzlich begünstigt.

Vorzugsweise wird ein Pd-Komplex bzw. ein Pd-haltiger Schwermetalikomplex verwendet.

Wie sich gezeigt hat, sind derartige Schwermetalikomplexe besonders gut zur Feinststrukturierung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet. Insbesondere ist für die Einleitung der strukturlerenden Spaltungsreaktion eine UV-Strahlung einer wesentlich geringeren Energiedichte ausreichend, als für das Abtragen bzw. auch für das Auslösen des als Zersetzung beschriebenen Wirkungsmechanismus bei bekannten Systemen. Auch als Folge dieser geringen Energieeinleitung treten keinerlei ablative Partikel auf, so daß auch

Reinigungsprozesse vor der Metallisi rung ntfallen. Zusätzlich wird erreicht, daß im Zusammenhang mit der Strukturierung pro Laserimpuls wesentlich größere Flächen belichtet werden können, als bei bekannten Ablationstechniken.

5 Im Rahmen der Erfindung ist es außerdem vorgesehen, daß zur Abspaltung der Schwermetallkeime aus dem Schwermetallkomplex vorzugsweise ein Kr F-Excimerlaser mit einer Wellenlänge von 248 nm eingesetzt wird. Es ist so möglich, die Abspaltung ohne Aufheizung des Komplexes durchzuführen. Hierdurch wird ein Aufschmetzen von Materialien im Einwirkungsbereich vermieden. Die Folge ist eine sehr hohe Begrenzungsschärfe der Bereiche mit abgespalteten Schwermetallkeimen und sich daraus ergebend eine sehr hohe, äußerst vorteilhafte Kantenschärfe der metallisierten Strukturen, was insbesondere bei Feinstleitern von großer Bedeutung ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist es vorgesehen, daß Palladiumdiacetat mit einem organischen Komplexbildner zu einem Pd-Komplex umgesetzt wird. Wie sich gezelgt hat, ist es vorteilhaft, wenn als organischer Komplexbildner ein an sich bekannter, hochstabiler polyfunktioneller Chelatbildner mit mehreren Ligandenatomen, wie N, O, S, P, eingesetzt wird. Im Rahmen der Erfindung ist es weiterhin vorgesehen, daß der polyfunktionelle Chelatbildner auch zusammen mit ionisierenden Gruppen, wie Hydroxyloder Carboxylgruppen, eingesetzt werden kann.

Insbesondere können als organische Komplexbildner molekulare Kombinationen von sterisch gehinderten Aromaten und metallkomplexierenden Gruppen eingesetzt werden. Vorzugsweise findet dabei ein organischer Komplexbildner der Formel

Verwendung.

30

Grundsätzlich ist es vorgesehen, daß der Schwermetallkomplex in einem Lösungsmittel, bei einem Pd-Komplex vorzugsweise Dimethylformamid, gelöst auf ein poröses Trägermaterial bzw. auf ein Trägermaterial mit poröser Oberfläche aufgetragen wird. Hierbei kann es sich z.

B. um eine flexible Polyimid-Folie mit mikroporös r Oberfläche oder aber auch um Papier 35 handeln. Der Pd-Komplex kann hier in die Poren die Materials indring n. Bei der

35

nachfolgenden M tallislerung ist für di Haftung des Leiterzuges die Porenstruktur vorteilhaft, in die bei der Metallisierung das beispielsweise verwendete Kupfer hineinwächst und sich dann dort wurzelförmig verklammert. Die erzielbaren, sehr feinen Strukturen werden dadurch begünstigt, daß eine Haftvermittlerschicht nicht erforderlich ist und von daher keine untere Grenze möglicher Leiterbahnbreiten vorgegeben ist. Zusätzlich ermöglicht die Excimerlaser-UV-Strahlung aufgrund ihrer Kurzwelligkeit feinste scharf ausgebildete Strukturen mit Metallisierungskeimen.

Alternativ ist es vorgesehen, daß der Schwermetallkomplex in ein Bindemittel, das eine poröse Struktur ausbildet, eingemischt und dann auf das Trägermaterial als Beschichtung aufgebracht wird. Auch ein derartiges Verfahren ist u. a. aufgrund seiner sehr einfachen Handhabung und Zuverlässigkeit für viele Anwendungsfälle durchaus vorteilhaft.

Gemäß der Erfindung wird ein organischer nichtleitender Schwermetallkomplex gleichmäßig auf ein mikroporöses Basismaterial verteilt bzw. in ein Bindemittel, das eine poröse Struktur ausbildet, eingemischt und dann auf das Trägermaterial als Beschichtung aufgebracht. Dann wird der Schwermetallkomplex mittels selektiv aufgebrachter Excimerlaser-UV-Strahlung nur in den zu metallisierenden Zonen so gespalten, daß Metallkeime gebildet werden, die dann in reduktiven Bädern eine Metallabscheidung bewirken. Diese Metallabscheidung erfolgt dann sowohl wurzelförmig verankernd im mikroporösen Basismaterial, als auch außen aufliegend. So entsteht ein festhaftender Leiterzug.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl mit flächig aufgebrachter Laserstrahlung und Maskentechnik in einer rationellen Massenfertigung eingesetzt werden, als auch maskenlos über eine beispielsweise NC-gesteuerte Führung eines punktförmig fokussierten Laserstrahls zur Prototypen- oder Kleinserienfertigung Anwendung finden.

Im folgenden wird die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel erläutert:

30 Es werden 2,24 Masseteile Palladiumdiacetat in 100 Masseteilen Dimethylformamid gelöst. Außerdem werden 2,94 Masseteile des organischen Komplexbildners der Formel

in 800 Masseteile Dimethylformamid ing bracht und durch Erwärmen gelöst. Beide Lösungen werden dann gemischt und zur Reaktion gebracht. Unmittelbar danach, bevor die Lösung abkühlt und der entstandene Palladiumkomplex ausfällt, wird eine mikroporöse Polyimid-Folie in der Lösung getränkt. Nach 10 Stunden Trocknung bei Raumtemperatur wird das so erhaltene Basismaterial mit einem Kr F-Excimeriaser, d. h. einem Excimeriaser mit einer Wellenlänge von 248 nm, über eine Maske bestrahlt. In den bestrahlten Bereichen wird dabei feinstverteiltes metallisches Palladium aus dem Komplex abgespalten. In einem handelsüblichen reduktiven, außenstromlosen Kupferbad scheidet sich selektiv in den bestrahlten Bereichen haftfest verankertes Kupfer ab. Die Leiterzüge sind ausgebildet; es liegt eine einsatzfählge flexible Schaltung vor.

Wie sich gezeigt hat, ist das erfindungsgemäße Verfahren auch zum Aufbringen von Leiterbahnstrukturen auf Schaltungsträger möglich, die aus anderen nichtleitenden Materialien mit mikroporöser Oberfläche, wie z. B. aus keramischen Basismaterialien oder auch aus Glas, bestehen.

WO 98/55669 PCT/EP98/03303

7

Patentansprüche

- Leiterbahnstrukturen auf einem nichtleitenden Trägermaterial, insbesondere feine Leiterbahnstrukturen, die aus einer schwermetallhaltigen Basis und einer auf diese aufgebrachten Metallisierungsschicht bestehen, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß die schwermetallhaltige Basis Schwermetallkeime enthält, die durch Aufbrechen eines nichtleitenden organischen Schwermetallkomplexes entstanden sind, der volliflächig auf eine mikroporöse Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht wurde und im Umfeld der Leiterbahnstrukturen dessen Oberfläche bildet.
- Leiterbahnstrukturen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwermetallkomplex ein Pd-haltiger Schwermetallkomplex ist.
 - Leiterbahnstrukturen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwermetallkomplex ein Pd-Komplex ist.

15

4. Verfahren zur Herstellung der Leiterbahnstrukturen nach Anspruch 1, wobei eine schwermetallhaltige Komponente als Beschichtung auf ein nichtleitendes Trägermaterial aufgebracht wird, im Bereich der zu erzeugenden Leiterbahnstrukturen eine Excimerlaser-UV-Strahlung selektiv aufgebracht wird, wobei Schwermetallkeime freigesetzt werden, und dieser Bereich chemisch reduktiv metallisiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß als die

schwermetallhaltig Komponente ein nichtleitender organischer Schwermetallkomplex verwendet wird, bei dem mittels der Excimerlaser-UV-Strahlung durch ein Aufbrechen des Schwermetallkomplexes die Schwermetallkeime abgespalten werden und daß das Trägermaterial eine mikroporöse Oberfläche aufweist.

5

- 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pd-haltiger Schwermetallkomplex verwendet wird.
- 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pd-Komplex verwendet 10 wird.
 - 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Pd-Komplex gebildet wird, indem ein Palladiumsalz mit einem organischen Komplexbildner umgesetzt wird.
- 15 8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Pd-Komplex gebildet wird, indem Palladiumdiacetat mit einem organischen Komplexbildner umgesetzt und auskristallisiert wird.
- 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als organischer 20 Komplexbildner ein hochstabiler polyfunktioneller Chelatbildner mit mehreren Ligandenatomen, wie N, O, S, P, allein oder zusammen mit ionisierenden Gruppen, wie Hydroxyl- oder Carboxylgruppen, eingesetzt wird.
- 10. Verfahren nach den Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß als organischer
 25 Komplexbildner molekulare Kombinationen von sterisch gehinderten Aromaten und metallkomplexierenden Gruppen eingesetzt werden.
 - 11. Verfahren nach den Ansprüchen 8, 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein organischer Komplexbildner der Formel

WO_98/55669 PCT/EP98/03303

12. V rfahren nach einem oder m hreren der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwermetallkomplex in einem Lösungsmittel gelöst auf ein poröses Trägermaterial bzw. auf ein Trägermaterial mit poröser Oberfläche aufgetragen wird.

9

- 5 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwermetallkomplex auf eine Polyimid-Membranfolie aufgetragen wird.
 - 14. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel für den Pd-Komplex Dimethylformamid oder Ethylacetat verwendet wird.

10

- 15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwermetallkomplex in ein Bindemittel, das eine poröse Struktur ausbildet, eingemischt und dann auf das Trägermaterial als Beschichtung aufgebracht wird.
- 16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwermetallkeime mittels eines Kr F-Excimerlasers mit einer Wellenlänge von 248 nm abgespalten werden.